

## 大苞赤廔的三萜皂甙及葫芦素

李忠荣 邱明华\* 徐学平\*\* 田 军

聂瑞麟 段志红\*\* 雷泽模\*\*

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

## Triterpenoid Saponins and a Cucurbitacin from *Thladiantha cordifolia*

LI Zhong-Rong QIU Ming-Hua\* XU Xue-Ping\*\* TIAN Jun

NIE Rui-Lin DUAN Zhi-Hong\*\* LEI Ze-Mo\*\*

(Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**Key words** *Thladiantha cordifolia*, Triterpenoid saponins, Thladiosides H1-H3, Dihydroisocucurbitacin B-25-acetate

**关键词** 大苞赤廔, 三萜皂甙, 赤廔甙 H1-H3, 二氢异葫芦素 B-25-乙酸酯

**分类号** Q 946

大苞赤廔 (*Thladiantha cordifolia* Cogn.) 为葫芦科赤廔属植物, 民间用于治疗肠胃炎, 上呼吸道感染等多种常见疾病, 为了寻找该属植物的有效成分, 开发利用该属药用植物资源, 我们进行了大苞赤廔的化学成分研究。

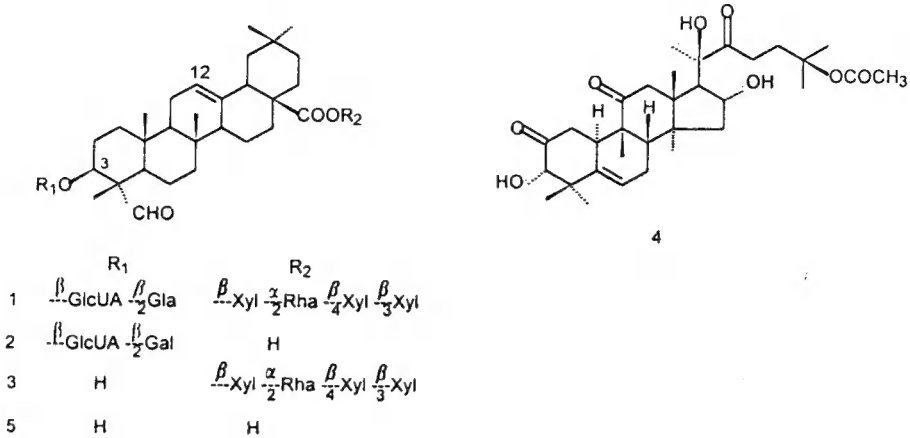
从云南峨山县采集的大苞赤廔块根中分离到化合物 1~4。化合物 1~3 是丝石竹甙的配糖体, 其中化合物 1 是已报道的从粗茎锣锅底 (*T. hookeri* var. *pentadactyla*) 得到的赤廔甙 H1 (thladioside H1) (1); 化合物 2 和 3 则是赤廔甙 H1 的次级甙, 据文献 (Nie *et al*, 1988) 中报道; 但系首次从植物中得到而分别命名为赤廔甙 H2 (2) 和 H3 (3)。其结构分别为:  $\beta$ -D-吡喃半乳糖基 (1 $\rightarrow$ 2) -  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸基-3-O-丝石竹甙 (3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) -  $\beta$ -D-glucuronopyranosyl gypsoside) (2);  $\beta$ -D-吡喃木糖基 (1 $\rightarrow$ 3) -  $\beta$ -D-吡喃木糖基 (1 $\rightarrow$ 4) -  $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 2) -  $\beta$ -D-吡喃木糖基-28-O-丝石竹酯甙 ( $\beta$ -D-xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3) -  $\beta$ -D-xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) -  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) -  $\beta$ -D-xylopyranosyl ester of gypsogenin) (3), 化合物 4 定为二氢异葫芦素 B-25-乙酸酯 (Dihydroisocucurbitacin B-25-acetate) (4)。文献 (Nie *et al*, 1988) 中化合物 H1 还原后碱水解, 因而未报道化合物 2 的化学结构, 故化合物 2 系新化合物。

## 实验部分

熔点用微量熔点仪测定, 温度计未校正。IR 用 Perkin-Elmer 557 型分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR 用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, 溶剂用 C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N。MS 用 VG Autospec 质谱仪测定,

\* 通讯联系人 \*\* 昆明金殿制药厂

1997-06-27 收稿, 1997-07-30 接受发表



植物样品采于云南峨山，由昆明植物所李德铎研究员鉴定，标本存昆明植物所标本馆。

大苞赤廔的干燥块根 2.86 kg 用乙醇抽提 3 次，提取物回收乙醇并混悬于水中通过 D-101 大孔树脂，先用大量蒸馏水冲洗，后用 95% 乙醇洗脱得 464 g。加 2 000 mL 甲醇回流 1 h，放置冷却，过滤，浓缩得甲醇溶解物 305 g。取甲醇溶解物 200 g 进行硅胶柱层析，用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (50:10:1-10:10:1) 进行梯度洗脱，从 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (50:10:1) 洗脱部分分离得到二氢异葫芦素 B-25-乙酸酯 (4) 200 mg。CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (30:10:1) 洗脱部分反复进行硅胶柱层析得赤廔甙 H3 (3) 20 mg。CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (20:10:1) 洗脱部分反复进行 Rp-8 反相柱层析，用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH (7:3) 部分洗脱得赤廔甙 H2 (2) 200 mg。CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (15:10:1-10:10:1) 洗脱部分反复进行 Rp-8 反相柱层析，用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH (6:4) 洗脱得赤廔甙 H1 (1) 900 mg。

赤廔甙 H1 (1) (900 mg, 0.047%)，白色粉末，mp 220℃ (分解) 元素分析：C<sub>63</sub>H<sub>98</sub>O<sub>31</sub>·2H<sub>2</sub>O，实验值%：C 54.50，H 7.41；理论值%：C 54.32；H 7.22。IR<sub>KBr</sub> cm<sup>-1</sup>：3400 (OH)，1740，1720 (酯基)，1680 (-COOH)。<sup>1</sup>H NMR δ (ppm)：0.74，0.81，0.89，0.99，1.19，1.34 (3H, s, 6×CH<sub>3</sub>)，1.78 (3H, d, J=6.00Hz, Rha H-6)，4.90 (1H, d, J=7.2Hz, Gal H-1)，5.10 (1H, d, J=7.32Hz, Xyl H-1)，5.12 (1H, d, J=7.22Hz, Xyl H-1)，5.24 (1H, d, J=7.64Hz, GlcUA H-1)，5.40 (1H, brs, H-12)，6.15 (1H, d, J=6.00Hz, Xyl H-1)，6.34 (1H, s, Rha H-1)，9.66 (1H, s, CHO-4)。<sup>13</sup>C NMR 表明化合物 1 是丝石竹甙元 C-3 位，C-28 位都连有糖基的六糖甙，碱水解结果表明 C-3 位连接的糖基为 D-葡萄糖醛酸和 D-半乳糖，C-28 连接的糖基为 D-木糖和 L-鼠李糖；其糖的组成和连接顺序，<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献 (Nie *et al.*, 1988) 报道的一致，故为赤廔甙 H1。

酸水解：称取 100 mg 甙 H1 溶于 20 mL 甲醇，加 10% 盐酸水溶液 10 mL 在沸水浴上回流 30 min，放冷抽出甲醇，用氨水中性至 pH 7，用氯仿萃取 3 次，每次 20 mL，合并滤液浓缩得 70 mg，mp 230~235℃。IR，<sup>1</sup>H NMR，<sup>13</sup>C NMR，TLC 与标准品对照为丝石竹甙元。其水液部分浓缩约 2 mL，经 PC 检查显示有 D-葡萄糖醛酸，D-半乳糖，D-木糖和 L-鼠李糖的存在。

碱水解：称取 100 mg 甙 H1 溶于 20 mL 甲醇，加 10% KOH 水溶液 10 mL 在沸水浴上回流 30 min，减压浓缩约 5 mL，经 PC 检查有 D-木糖和 L-鼠李糖的存在。将浓缩液蒸干进行硅胶柱层析，用氯仿：甲醇：水 (20:10:1) 洗脱得 30 mg，mp 225~227℃，经 IR，<sup>13</sup>C NMR，<sup>1</sup>H NMR 测定，TLC 与 (2) 对照为同一化合物。

赤廔甙 H2 (2) (200 mg, 0.011%)，白色粉末，mp 225~227℃，元素分析：C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>O<sub>15</sub>，实验值%：C

62.8, H 8.02; 理论值%: C 62.25, H 8.14。FAB-MS:  $m/z$  807  $[M-H]^-$ , 645  $[M-162-H]^-$ 。IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH), 1720 (C=O)。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  (ppm): 0.74 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.90 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.98 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.23 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.39 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.93 (1H, d, J=7.36 Hz, GalH-1), 5.23 (1H, d, J=7.2Hz, GlcUA H-1), 5.42 (1H, brs, H-12), 9.94 (1H, s, CHO-4)。 $^{13}\text{C}$  NMR 见表 1。

表 1 化合物 1, 2, 3 的 $^{13}\text{C}$  NMR 数据 (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, ppm)

Table 1  $^{13}\text{C}$  NMR data of compounds 1~3

Aglycone	2	3	1	sugar	2	3	1
1	38.02	38.64	38.15	3-O-GlcUA 1	103.36		103.58
2	24.96	27.12	25.15	2	83.56		83.66
3	82.55	71.67	82.11	3	77.50		77.52
4	55.09	56.35	55.07	4	72.94		72.97
5	48.33	48.00	48.67	5	77.22		77.01
6	20.16	21.26	20.67	6	172.50		172.42
7	35.54	32.75	32.58	- Gal 1	106.44		106.18
8	40.03	40.27	40.03	2	74.57		74.40
9	47.89	48.00	47.89	3	74.96		74.97
10	36.30	36.21	36.33	4	70.20		70.17
11	23.75	23.69	23.72	5	77.74		77.77
12	122.29	122.61	122.59	6	62.23		62.12
13	144.94	144.18	144.18	28-O-Xyl 1		95.27	95.29
14	42.22	42.41	42.39	2		78.14	78.16
15	28.30	28.55	28.51	3		75.93	76.01
16	23.75	23.32	23.36	4		70.79	70.81
17	46.48	46.39	47.31	5		66.98	67.00
18	42.03	42.00	42.39	- Rha 1		101.33	101.34
19	46.68	47.30	46.37	2		72.62	72.64
20	31.02	30.81	30.84	3		71.67	71.69
21	34.26	34.11	34.14	4		84.97	84.99
22	33.23	32.54	32.58	5		68.28	68.32
23	207.19	207.85	210.13	6		18.58	18.65
24	10.96	9.73	11.11	- Xyl 1		105.83	105.63
25	15.66	15.83	15.78	2		75.15	75.16
26	17.37	17.45	17.46	3		87.09	87.14
27	26.23	25.94	25.95	4		68.93	68.95
28	180.25	176.50	176.55	5		67.16	67.16
29	33.34	33.11	33.18	- Xyl 1		106.9	106.67
30	23.83	23.81	23.72	2		75.15	75.16
				3		77.55	77.52
				4		70.92	70.91
				5		67.40	67.37

酸水解：称取 50 mg 甙 H2 酸水解得 20 mg 结晶，mp 230~235℃，经 TLC 与标准品对照，检测出丝竹竹甙元 (5)；水液部分浓缩经 PC 检查显示有 D-葡萄糖醛酸和 D-半乳糖的存在。

赤腿甙 H3 (3) (20 mg, 0.0011%)，白色结晶，mp 210~215℃，元素分析：C<sub>51</sub>H<sub>80</sub>O<sub>20</sub>，实验值%：以 60.85, H 8.20; 理论值%: C 60.47, H 7.91。FAB-MS:  $m/z$  1011  $[M-H]^-$ , 879  $[M-132-H]^-$ , 469  $[M-143-3\times 132]^-$ 。IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (OH), 1720 (ester)。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  (ppm): 0.86 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.89

(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.05 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.24 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.38 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.85 (3H, d, J = 6.00Hz, Rha H - 6), 5.07 (1H, d, J = 7.24Hz, XylH - 1), 5.24 (1H, d, J = 7.63Hz, XylH - 1), 5.46 (1H, brs, H - 12), 6.17 (1H, d, J = 6.83Hz, XylH - 1), 6.40 (1H, s, RhaH - 1), 9.66 (1H, s, CHO - 4)。<sup>13</sup>C NMR 见表 1。

薄层酸水解: 把点上样品的 TLC 薄层板在浓盐酸蒸汽中水解 1 h, 用正丁醇: 醋酸: 水 (65:35:10) 上层反复展开, 苯胺 - 邻苯二钾盐显色, 检出 D - 木糖和 L - 鼠李糖的存在。水解后的薄层板用氯仿: 甲醇 (9:1) 展开, 10% 硫酸水溶液显色, 并与标准品对照, 检出丝石竹甙元 (5)。

二氢异葫芦素 B - 25 - 乙酸酯 (4) (200 mg, 0.011%), 无色针晶, mp 235 ~ 237℃, 元素分析: C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>; 实验值 %: C 68.17, H 8.85; 理论值 %: C 68.50, H 8.57。FAB - MS (m/z) (%): 449 [M - H]<sup>-</sup> (4), 459 (4), 305 (100, base peak), 200 (38), 148 (40)。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3530, 3490 (OH), 1720, 1690 (C = O), 1620 (C = C)。<sup>1</sup>H NMR δ (ppm): 1.02, 1.15, 1.21, 1.44, 1.46, 1.48, 1.49, 1.54 (8x3H, s, 8xCH<sub>3</sub>), 1.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.14 (1H, s, H - 3), 4.82 (1H, m H - 16), 5.87 (1H, t, H - 6)。<sup>13</sup>C NMR δ (ppm): 214.7, 212.4, 210.8, 170.0, 139.3, 121.5, 81.5, 80.8, 80.0, 70.2, 58.6, 49.1, 48.7, 46.7, 46.2, 43.1, 39.6, 36.5, 35.3, 31.9, 26.0, 25.9, 25.4, 24.5, 24.1, 22.1, 21.7, 20.2, 19.9, 18.8。 (Velde *et al.*, 1983)

## 参 考 文 献

- Nie Ruilin, Tanaka T, Miyakoshi M *et al.*, 1989. A triterpenoid saponin from *Thladiantha hookeri* var. *pentadactyla*. *Phytochemistry*, **28** (6): 1711 ~ 1715
- Velde V V, Lavie D, 1983. <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of Cucurbitacins. *Tetrahedron*, **39**: 317 ~ 321

\* \* \* \* \*

## 欢迎订阅《云南植物研究》学报

《云南植物研究》是我国植物科学研究发表论文的主要学术性刊物之一, 中国自然科学核心期刊, 我国生命科学的常用期刊。所刊登的论文已被国内外重要的二次文献刊物摘报。

本刊主要报道我国植物学各分支学科具有创造性或较高学术水平的研究论文和简报; 有关植物资源开发利用和保护的创新性研究成果; 植物学研究的新技术、新方法和本刊特约综述等。主要读者对象是从事植物学及农、林、医药、轻工等的科研、教学和技术人员。

本刊为季刊, 1999 年每期定价 10 元, 全国各地邮局 (所) 均可订阅, 邮发代号 64 - 11。编辑部地址: 昆明市黑龙潭中科院昆明植物研究所。

邮编: 650204, 电话: (0871) 5150660 - 2422